# Beiträge

zur

# chemischen Kenntniss der Leguminosen

## speziell der Gattung Ervum.

**Inaugural-Dissertation**

verfasst und der

**Hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Bayerischen Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

vorgelegt von

**Eugen Keidel**

aus

**Durlach** (Baden).

**Heidelberg.**
Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.
1893.

# Beiträge

zur

# chemischen Kenntniss der Leguminosen

## speziell der Gattung Ervum.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Bayerischen Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

**Eugen Keidel**

aus

**Durlach** (Baden).

**Heidelberg.**
Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.
1893.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie, der Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung nachstehender Untersuchungen meinen ergebensten Dank auszusprechen!

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

**Verfasser.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0072

Die Familie der Leguminosen bietet in ihren einzelnen Gattungen und Species ausserordentliche Mannigfaltigkeit in der chemischen Zusammensetzung.

Besonders sind es, abgesehen von interessanten Glycosiden, Albuminaten, Kohlenhydraten und Farbstoffen, welche sehr verbreitet sind, die Früchte und Samen jener Gattungen, welche unentbehrliche Nahrungsmittel für Menschen und Tiere geworden sind, wie die Gattungen Phaseolus (Bohnen) Lupinen, Erbsen und dergleichen mehr.

Gerade die Früchte und Samen dieser Gattungen bieten in ihrer Zusammensetzung eigentümliche Verhältnisse mit Hinweis auf die Kohlenhydrate, Eiweisskörper, Cholesterinester u. s. w.

So gelang es schon länger A. Müntz[1]) aus den Luzernekörnern eine Substanz zu isolieren, die mit Salpetersäure Schleimsäure und beim Kochen mit verdünnten Säuren Galactose lieferte.

Er bezeichnete sie als „la galactine".

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 827.

Verfasser machte darauf aufmerksam, dass der Milchzucker bis jetzt nicht im Pflanzenreich nachgewiesen, aber in der Milch der Säugetiere seither ein Rätsel war, jedenfalls seine Entstehung dem so verbreiteten Galactin verdanken wird.

Ferner erhielten Schultze und Steiger[1]) aus den Lupinensamen eine in verdünntem Alkohol lösliche Substanz, die nach sorgfältiger Reinigung ein weisses hygroskopisches Pulver darstellte, löslich in Wasser, dagegen unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.

Durch Diastase wurde es nicht verändert.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zeigte dies Kohlenhydrat die interessante Erscheinung, nicht Glycose, sondern einen Zucker zu liefern, der mit Galactose aus Milchzucker (Lactobiose) identisch ist.

Zum Unterschiede von dem von A. Müntz nachgewiesenen Galactin legten Verfasser diesem Kohlenhydrat den Namen β-Galactan bei. Neben diesem fanden Schultze und Steiger[2]) kurze Zeit nachher in den gleichen Samen eine in Wasser unlösliche Substanz, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ebenfalls Galactose lieferte. Und diese in Wasser unlösliche Substanz bezeichneten Verfasser als ein „Paragalactin".

Die in der letzten Zeit von Schultze und Maxvell[3]) veröffentlichten Versuche bestätigten die Anwesenheit zweier Körper, von denen der eine durch Auskochen des Syrups mit 95 % Alkohol isoliert wurde,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX. 827.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX. 290a.
3) Landw. Versuchsstation 31, 15—21.

der beim Verdunsten über concentrierter Schwefelsäure kleine harte Krystalle lieferte, und die durch eine krystallographische Untersuchung mit Rohrzucker identificiert werden konnten. Der andere, mit concentrierter $HNO_3$ Schleimsäure bildende, wurde als ein vermutliches Galactan bezeichnet.

Verschiedene andere Körper wurden in den Leguminosen noch nachgewiesen, von denen ich das Cholesterin erwähne. Von Schultze[1]) wurde ein Cholesterin aus den Lupinensamen gewonnen, das bei 136—137° schmolz.

Drehung $(\alpha)D = -49{,}6$.

Auf Veranlassung von Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger versuchte ich zur Kenntniss der Leguminosen einige weitere Beiträge zu liefern.

Als Ausgangsprodukt wurden die Samen von „Ervum Lens", die Linsen, gewählt.

Das fein zerriebene Material (etwa 5—6 Kilo) wurde zuerst zur vollständigen Beseitigung der Fette einige Tage mit Petroleumäther extrahiert, dann zur Isolierung der löslichen Kohlenhydrate mit 70% Alkohol in der Wärme gleichfalls längere Zeit behandelt.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 953.

## Der ätherische Auszug.

Nach Abdampfen des Petroleumäthers restierten etwa 50 g Fette, die untersucht, nachstehende Resultate lieferten.

I. Bestimmung der Köttstörfer'schen Zahl.[1])

Dieselbe giebt an, wieviel Milligramm Kalihydrat notwendig sind, um 1 g Fett vollständig zu verseifen. 1,08 g Fett wurden in einem weithalsigen Kölbchen mit einer $^1/_2$ Normal Kalilösung verseift, etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade vorsichtig zum Sieden erhitzt. Die überschüssige, bei der Verseifung nicht an Fettsäuren gebundene Kalilauge wurde nach Zusatz von 1 ccm Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_2$ Normal HCl zurücktitriert. Nach Abzug der verbrauchten ccm Kalilauge von den angewandten 25 ccm wurde diese Differenz auf 1 g Fett umgerechnet. Die gefundene Zahl betrug für 1 g Fett 205 mg KOH.

Somit wäre 205 die Köttstörfer'sche Verseifungszahl.

1) Köttstorfer, Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 199.

Der Gehalt an freien Säuren wurde nach der Methode von Mayer[1]) bestimmt.

2,267 g Fett in 20 ccm Aether und 10 ccm Alkohol gelöst, wurden nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_{10}$ Normal Kalilauge titriert. 3,5 ccm $^1/_{10}$ Normal KOH waren zur Neutralisation der freien Säuren erforderlich.

## II. Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl.[2])

Dieselbe wurde nach der Hübl'schen Methode vorgenommen. Zur Ausführung werden 0,5 – 1 g Fett gebracht in einem weiten ca. 200 ccm fassenden gut verschliessbaren Kolben, in etwa 10 g Chloroform gelöst, und 20 ccm Jodlösung hinzufliessen lassen. Tritt fast vollständige Entfärbung ein, werden noch 5 – 10 ccm der Jodlösung zugegeben. Nach ca. 2 Stunden ist die Reaction beendet. Nach Zugabe von 10 ccm Jodkaliumlösung nebst 150 – 200 ccm $H_2O$, später Stärkekleister, wird unter Umschütteln solange mit Natriumhyposulfitlösung titriert, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Berechnet man die absorbierte Jodmenge auf den Procentgehalt des angewandten Fettes, so erhält man die Jodzahl.

Im Mittel wurde von mir die Zahl 105 gefunden, und wäre somit 105 die Hübl'sche Jodzahl.

---

1) Dingler's Journal 247. 305.
2) Dingler, polyt. Journal 253. 281.

Die Vermutung, dass in dem Fette in Aether lösliche Alkohole enthalten sind, hat sich durch Vorversuche bestätigt.

Eine grössere Menge Fett wurde deshalb verseift, und direkt nach dieser ersten Verseifung mit Aether ausgeschüttelt.

Nach Abdestillieren des Aethers erhielt ich eine orangefarbige, gallertartige Masse.

Dieselbe wurde in heissem Chloroform gelöst. Beim Erkalten krystallisierten seidenglänzende Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig von anhaftendem Fett befreit und rein erhalten werden konnten.

Es wurden damit die Cholesterinreactionen ausgeführt:

Einige Krystalle mit concentrierter Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig erhitzt und abgedampft, hinterliessen einen gelben Fleck, der eine gelbrote Färbung beim Uebergiessen mit Ammoniak annahm.

Eine weitere Probe mit concentrierter Schwefelsäure zusammengerieben, hierauf Chloroform zugegeben, bewirkte eine blutrote Lösung, die auf Zusatz von concentrierter Salpetersäure zuerst violett, dann blau, zuletzt farblos wurde.

Diese sehr empfindliche Reaction führte ich nach Salkowsky noch in der Weise durch, dass durch Umschütteln des in Chloroform gelösten Cholesterins mit concentrierter Schwefelsäure, nach kurzer Zeit eine sehr schöne Fluorescenz ins Grüne eintrat.

Der Schmelzpunkt dieses Cholesterins lag bei 144°.

**Die Fettsäuren dieses Fettes.**

Nach der Extraction des Cholesterins folgte die weitere Verarbeitung der Seife. Letztere wurde in Wasser gelöst, und die anwesenden Fettsäuren mittelst verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, nach tüchtigem Auswaschen in Alkohol gelöst und versucht, die verschiedenen Säuren durch fractionierte Krystallisation zu erhalten. Neben einem kleinen krystallinischen Niederschlag schieden sich bald grosse, gelbe Oeltropfen aus, die auf Oelsäure schliessen liessen, sich aber so rasch oxydierten, dass eine Untersuchung unmöglich war.

Es wurde deshalb das andere Verfahren der fractionierten Fällung mit essigsaurem Baryt eingeschlagen.

Eine neue Menge von dem noch übrigen Fett wurde abermals verseift, das Cholesterin mit Aether extrahiert, die Seife in Wasser gelöst, und die Fettsäuren in derselben Weise gefällt.

Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde in 60% Alkohol gelöst, und zugleich eine essigsaure Barytlösung

von gleichem Volumprozente hergestellt. Nach Zugabe von je 5 ccm dieser alkoholischen Barytlösung zur Fettsäurelösung entstanden Fällungen, die auf getrennten Filtern gesammelt und nach Waschen mit Wasser im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Nach dem Verbrennen der so getrocknet und gewogenen Barytsalze bestimmte ich das Baryum als $BaSO^4$.

Die Bestimmung wurde in bekannter Weise ausgeführt.

I. 0,0139 g Substanz ergaben 0,005 $BaSO^4$.

Berechnet für:

$Ba(C^{16}H^{31}O^2)^2 : Ba = 21{,}15\,\%$.

II. 0,162 g Substanz ergaben 0,0535 $BaSO^4$.

III. 0,12 g Substanz ergaben 0,0408 $BaSO^4$.

Berechnet für:

II. $Ba(C^{18}H^{33}O^2)^2 : Ba = 19{,}4\,\%$.

III. $Ba(C^{18}H^{35}O^2)^2 : Ba = 19{,}99\,\%$.

Es dürfte hiernach erwiesen sein, dass in den untersuchten Barytfällungen

Oelsäure,
Palmitin und
Stearinsäure

als Bestandteile angenommen werden dürfen.

## Der alkoholische Auszug.

Nach Extraktion der Fette wurde, wie bereits erwähnt, das restierende Material der Linsensamen in gleicher Weise mit 70 % Alkohol längere Zeit in der Wärme behandelt. Nach Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dicker Syrup, der in viel Wasser gegossen, trotz längeren Stehenlassens nicht einmal soweit sich geklärt hatte, um davon ein durchsichtiges Filtrat erhalten zu können.

Nach verschiedentlich angestellten Versuchen gelang es mir schliesslich, mit verdünnter Schwefelsäure eine Abscheidung dergestalt hervorzurufen, dass in kurzer Zeit grosse Flocken sich ausschieden, und eine klare Lösung erzielt werden konnte.

Möglichst rasch wurde von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit Barytwasser neutralisiert. Von dem gebildeten Baryumsulfat wiederum getrennt, und um organische Beimengungen, wie Pflanzensäure zu isolieren, wurde dieses Filtrat mit neutralem essigsaurem Blei im Ueberschuss versetzt. Von dieser Bleifällung wurde wiederum abfiltriert, und

die nun auf solche Weise gereinigte Lösung bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Nachdem die gewünschte Koncentration erreicht war, wurde das überschüssige Bleiacetat durch eine heisse Natriumsulfatlösung gefällt, und das hier erhaltene Filtrat bei Siedehitze mit einer heissen Strontiumhydroxydlösung versetzt.

Der starke, mit Strontiumhydroxyd entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, darauf mit kochendem Wasser in einer Porzellanschale angerührt und unter stetem Erwärmen ein Kohlensäurestrom eingeleitet.

Das von dem entstandenen Strontiumcarbonat getrennte Filtrat wurde eingedampft und der Syrup mehrmals mit Methylalkohol ausgekocht, durch Tierkohle entfärbt, und nach der Concentration zu einem dünnen Syrup über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator stehen gelassen.

Nach einigen Tagen zeigte sich eine feine krystallinische Ausscheidung.

Dieser Syrup wurde wieder in Wasser gelöst, auf ein bestimmtes Volumen gebracht, und auf seine Eigenschaften untersucht.

Es zeigte sich:

1. Eine starke Rechtsdrehung des polarisierten Lichtstrahles.

2. Indifferenz gegen Fehling'sche Lösung.

3. Nach dem Invertieren mit einer Mineralsäure starke Reduction der Fehling'schen Lösung.

Um einen genauen Reductionswert festzustellen, wurden nach der Allihn'schen Methode mit je 10 ccm

der Lösung zuerst vor, dann nach der Inversion Versuche ausgeführt.

Nach diesem Verfahren konnte vor der Inversion kein Reductionswert constatiert werden, nach der Inversion trat starke Reduction ein.

Die Inversion nahm ich so vor, dass 10 ccm der Lösung mit wenigen Tropfen concentrierter Salzsäure 10—15 Minuten auf 100° erhitzt, dann als Invertzucker bestimmt wurden.

Gefundenes reduz. Cu = 246,5 mg. 246,5mg Cu entsprächen 132,5 mg Invertzucker.

Es war demnach der Charakter des anwesenden Zuckers mit Saccharose als identisch erwiesen.

Es wurde ferner noch die Phenylglucosaconverbindung hergestellt.

10 ccm der Lösung, 1 g salzsaures Phenylhydrazin, $1^1/_2$ g Natriumacetat unter Zusatz von 20 ccm $H_2O$ $^3/_4$ Stunden im Wasserbade erhitzt, von dem abgeschiedenen Phenylglucosacon abfiltriert, dasselbe getrocknet, liess sich damit der Schmelzpunkt auf 202 – 204° ermitteln.

Mit einem anderen Teile der Lösung wurden ausserdem noch nachstehende Polarisationen ausgeführt:

1. Vor der Inversion.
2. Nach „ „
3. Nach der Vergährung.

Dieselben ergaben:

1. Drehung = + 9°
2. „ = + 4°
3. „ = ± 0°.

Berechnet für den Apparat von Soleil-Ventzke, wobei eine Zuckerlösung vom Procentgehalt p Farbengleichheit der beiden Gesichtshälften bei der Noniusstellung X giebt, so ist:

$$p = \frac{X \times 16{,}35}{100}$$

demnach:

1. = 1,47 % Rohrzucker.
2. 0,65 % Invertzucker.
3. 0,00 % — 

**Die Bestandteile der Bleifällung.**

Die oben erwähnte Bleifällung wurde mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, von dem gebildeten Schwefelblei abfiltriert und zur Trockene verdampft. Dieser Rückstand, mit Wasser aufgenommen, liess nur Aepfelsäure unter den verbreiteteren Pflanzensäuren erkennen.

Calciumchlorid gab bei Gegenwart von Essigsäure in der wässerigen Lösung keine Ausscheidung, nach Neutralisation mit Kalkwasser trat ebenfalls keine Ausscheidung ein, nur auf Zusatz von Alkohol schieden sich aus der concentrierten Lösung weisse Massen aus, welche die charakteristischen Reactionen der Aepfelsäure zeigten, nachdem die Aepfelsäure aus der Kalkverbindung isoliert worden war.

## Zusammenstellung.

Die oben beschriebenen Experimentaluntersuchungen der Samen der Linse haben nachstehende Thatsachen ergeben:

1. Das Fett der Linsensamen enthält freie Oelsäure und besteht aus den Glycerinestern der Oelsäure als Hauptbestandteile mit geringen Mengen von Palmitin- und Stearinsäureglycerinestern.

2. Das darin verhältnissmässig reichlich vorhandene Cholesterin zeigt die normalen Cholesterinreaktionen, Schmelzpunkt 144°.

3. Die löslichen Kohlenhydrate sind auffallenderweise vorwiegend in Form von Rohrzucker (Saccharose) vorhanden, dem Invertzucker beigemengt ist.

4. Von Planzensäure ist nur Aepfelsäure vorhanden.

J. König[1]) giebt die Durchschnitts-Zusammensetzung der Linsen, hinsichtlich des Nährwertes folgendermassen an:

Wasser 12,34 %, Stickstoffsubstanz 25,70 %, Fett 1,89 %, N-freie Extraktstoffe 53,46%, Holzfaser 3,57 %, Asche 3,04 %.

In der Trockensubstanz: Stickstoff 4,69 %, Kohlenhydrate 60,98 %.

1) J. König, Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.